

SÉRIE A, N° 633

N° D'ORDRE :
1370

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES NATURELLES

PAR

J. VINTILESCO

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES BIOCHIMIQUES SUR QUELQUES SUCRES
ET GLUCOSIDES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le ¹⁶ Mars 1910, devant la Commission d'Examen.

MM. G. BONNIER *Président.*
A. DASTRE }
MICHEL } *Examineurs.*

PARIS

IMPRIMERIE LEVÉ

17, RUE CASSETTE, 17

—
1910

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES NATURELLES

PAR

J. VINTILESCO

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES BIOCHIMIQUES SUR QUELQUES SUCRES
ET GLUCOSIDES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 Mars 1910, devant la Commission d'Examen.



MM. G. BONNIER	<i>Président.</i>
A. DASTRE	} <i>Examineurs.</i>
MICHEL	

PARIS
IMPRIMERIE LEVÉ

17, RUE CASSETTE, 17

1910

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen	P. APPELL, <i>Professeur</i>	Mécanique rationnelle.
Doyen honoraire	G. DARBOUX, —	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires.	L. TROOST.	
	CH. WOLF.	
	J. RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
Professeurs	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathém. et calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathém. et mécanique céleste.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
	G. BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	KÉNIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique.
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ.....	Mathématiques générales.
	HAUG.....	Géologie.
	TANNERY.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	RAFFY.....	Application de l'analyse à la géométrie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER.	Chimie.
	GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE:..	Physique générale.
	CAULLERIE.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	N.....	Physique.
	N.....	Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
Professeurs adjoints...	PUISEUX.....	Mécanique et astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
	G. PRUVOT.....	Anatomie comparée.
	HÉROUARD.....	Zoologie.
	LÉON BERTRAND...	Géologie.
	RÉMY PERRIER...	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	COTTON.....	Physique.
Secrétaire	A. GUILLET.	

A MONSIEUR LE PROFESSEUR EM. BOURQUELOT,

PHARMACIEN EN CHEF DE L'HÔPITAL LAËNNEC,
MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR.

Hommage de respect et de reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552803_0048

INTRODUCTION

Les ferments solubles (diastases ou enzymes) sont devenus depuis une dizaine d'années des réactifs d'utilité courante dans les recherches de laboratoire. Les ferments oxydants (oxydases), d'une part, sont employés comme de vrais oxydants chimiques, surtout depuis que BOURQUELOT a insisté sur les réactions qu'ils sont capables de provoquer in vitro (1). Les ferments hydratants (hydratases), d'autre part, sont passés dans la pratique courante du laboratoire, en vue de la recherche, dans les êtres vivants, des principes sur lesquels ils agissent.

Le même auteur nous a donné une méthode pour la recherche du sucre de canne, à l'aide de l'invertine, et des glucosides à l'aide de l'émulsine (2).

Ces agents, dont la constitution intime est encore inconnue, jouent un rôle capital dans les phénomènes chimiques qui ont lieu dans les êtres vivants, ainsi que de nombreux travaux l'ont démontré. Une grande partie de ces phénomènes ont été, en effet, ramenés à des oxydations et à des hydratations, provoquées par les cellules vivantes, à l'aide des ferments solubles qu'elles secrètent.

On conçoit que, pour mieux étudier le mécanisme

(1) EM. BOURQUELOT. Sur l'emploi des enzymes comme réactifs dans les recherches de laboratoire (*Journ. de Pharm. et de Chim.*, [6], XXIV, p. 165, 1906; XXV, pp. 16 et 378, 1907). — Sur un processus général d'oxydation par les ferments oxydants (*Ibid*, 1^{er} avril 1909).

(2) EM. BOURQUELOT. *C. R.*, CXXXIII, 690, 1901; *Journ. de Pharm. et de Chim.*, [6], XIV, 48, 1901.

des transformations subies par les différents corps chimiques, aliments, etc., dans les organismes vivants, ainsi que leur répartition dans la nature, il y avait avantage à se servir des ferments solubles comme réactifs.

Ces ferments étant des produits biologiques, les méthodes dans lesquelles on les fait intervenir sont des méthodes biochimiques.

J'ai appris, depuis quelques années, à utiliser ces réactifs, dans le laboratoire de M. le P^r BOURQUELOT et ce sont les résultats personnels que j'ai obtenus, en appliquant des ferments hydratants à la recherche et à l'étude des sucres et des glucosides, qui font l'objet de ce mémoire.

I. — Sucres et glucosides sont des principes naturels qui prennent naissance plus spécialement dans les végétaux. Les premiers, mieux connus au point de vue de leur constitution chimique, sont des aliments de premier ordre pour la plante qui les fabrique, ainsi que pour les autres êtres vivants. Les derniers, moins connus chimiquement, ont un rôle biologique encore mal précisé. Leur nature, ainsi que différentes considérations, encore hypothétiques, sur leur formation, laissaient supposer que ces deux sortes de principes doivent être assez répandus dans les végétaux. Cependant on ne connaissait pas de procédé d'étude permettant d'aborder méthodiquement leur recherche. C'est ainsi que la plupart des glucosides actuellement connus n'ont été découverts que fortuitement au cours des recherches tentées par les expérimentateurs pour isoler d'autres principes.

Depuis que BOURQUELOT nous a donné, en 1901, la méthode biochimique dont je viens de parler, une nouvelle direction a été imprimée à la recherche de ces principes, ainsi qu'en témoignent les travaux publiés pendant ces

dernières années (1) et ceux qui vont être exposés dans ce mémoire.

C'est à l'aide de cette méthode que l'on a pu donner une idée plus précise de la répartition du sucre de canne, presque générale dans le règne végétal, et de l'existence très fréquente des glucosides hydrolysables par l'émulsine.

Aussi, le nombre de ces derniers, nouvellement découverts, se multiplie chaque jour, et des sucres considérés comme très rares, tel que le raffinose et le stachyose, ont été trouvés et isolés d'un certain nombre de plantes (2).

C'est ainsi que M. BOURQUELOT et moi, nous avons pu, à l'aide de l'émulsine, découvrir un glucoside nouveau, l'*oleuropéine*, dans l'Olivier, plante dont on avait cherché depuis longtemps, mais sans succès, à extraire un principe semblable (3).

C'est ainsi, d'autre part, qu'à l'aide du même ferment, j'ai pu démontrer que la syringine existe non seulement dans les écorces du Lilas et du Troène commun, mais aussi dans les feuilles de ces deux espèces, contrairement à l'affirmation de certains auteurs (4).

(1) Pour la bibliographie de la question, voir aussi: L. BOURDIER. Recherche biochimique des glucosides dans le plantain (*aucubine*) et dans la verveine (*verbénaline*). *Thèse doct. univ.* (Pharmacie), Paris, 1908.

(2) H. HÉRISSEY et CH. LEFEBVRE. Sur la présence du raffinose dans le *Taxus baccata* L. (*Journ. de Pharm. et de Chim.*, [6], XXVI, p. 56, 1907).

L. PIAULT. Sur la présence, dans les parties souterraines du *Lamium album*, L., du stachyose (mannéotétrose) et d'un glucoside dédoublable par l'émulsine (*Journ. de Pharm. et de Chim.*, [6], XXIX, p. 236, 1909).

J. VINTILESCO. Sur la présence du stachyose dans le Jasmin blanc *J. officinale* L. (*Journ. de Pharm. et de Chim.*, [6], XXIX, p. 336, 1909).

EM. BOURQUELOT et M. BRIDEL. Sur la recherche du raffinose dans les végétaux (*Journ. de Pharm. et de Chim.*, [6], XXX, p. 162, 1909).

(3) C. R. Ac. des Sciences, CXLVII, p. 533, 1908; *Journ. de Pharm. et de Chim.*, [6], XXVIII, p. 303, 1908.

(4) J. VINTILESCO. Recherche et dosage de la syringine dans les différents organes des lilas et des troènes (*Journ. de Pharm. et de Chim.*, [6], XXIV, p. 145, 1906) et: Recherches sur les glucosides de quelques plantes de la famille des Oléacées. *Thèse doct. univ.* (Pharmacie), Paris, 1906.

Ce sont là des résultats auxquels des méthodes analytiques, purement chimiques, n'auraient pu conduire.

Les insuccès des auteurs anciens sont très explicables aujourd'hui. Les glucosides étant facilement hydrolysables par les ferments qui généralement les accompagnent dans les tissus végétaux, ces auteurs ont dû les décomposer, dans nombre de cas, au cours de leurs investigations et par suite conclure à leur absence.

On trouvera précisément, dans ce mémoire, quelques exemples intéressants qui montreront les bénéfices obtenus à l'aide de la méthode biochimique.

II. — Ce n'est pas tout. En utilisant toujours les ferments comme réactifs, on peut, une fois la présence d'un glucoside démontrée, ainsi que celle du sucre de canne, par exemple, suivre les fluctuations de ces principes suivant l'organe, la saison, l'âge, etc. — La méthode de recherche devient alors une véritable méthode de dosage. C'est ainsi que M. BOURQUELOT et moi, nous avons pu évaluer les proportions des principes glucosidiques dans les divers organes de l'Olivier, et constater qu'elles sont beaucoup plus fortes dans l'olive jeune et qu'elles diminuent ensuite au cours de la végétation jusqu'à la maturité (1).

J'ai fait des constatations analogues pour la syringine des Troènes (2) et pour le glucoside de deux Véroniques (3).

Ces faits permettront de se faire une idée de plus en plus précise sur le rôle biologique de ces principes.

Les glucosides ont été considérés, tantôt comme des

(1) EM. BOURQUELOT et J. VINTILESCO. Sur les variations des proportions d'oleuropéine dans l'olive (*Journ. de Pharm. et de Chim.*, 16 mars 1910).

(2) *Loc. cit.*

(3) Sur l'existence de principes glucosidiques et sur les variations de leurs proportions, dans deux espèces du genre *Veronica* (Scofularinées) (*Journ. de Pharm. et de Chim.* [7], I, p. 162, 1910).

matières de réserve (1), tantôt, ainsi que les alcaloïdes, comme de vrais déchets de l'activité vitale de la plante. Cependant, si des recherches spéciales justifient cette dernière opinion pour les alcaloïdes (2), les exemples que j'ai cités plus haut ne permettent pas d'arriver aux mêmes conclusions pour les glucosides.

En fait, l'existence de l'émulsine à côté des glucosides hydrolysables par ce ferment porte à croire que la plante dédouble ces derniers principes, non pour se servir des produits de dédoublement comme matériaux de défense contre les ennemis extérieurs, mais, bien plutôt, pour consommer le glucose qui se forme parfois en quantités assez grandes et réunir en même temps à d'autres substances les autres produits de dédoublement, dont l'action nocive pour la cellule vivante n'est plus mise en doute.

Ce sont là des résultats déduits d'expériences effectuées avec l'émulsine sur les glucosides hydrolysables par ce ferment.

III. — Mais il y a d'autres glucosides hydrolysables par d'autres ferments. Et, les connaissances actuellement acquises au moyen de l'émulsine permettent d'aborder plus facilement leur étude.

En effet, si on se rappelle que tous ces glucosides possèdent des propriétés optiques et qu'ils fournissent par dédoublement et, parmi d'autres produits, un sucre, le plus souvent du glucose, on conçoit que, en employant un ferment spécifique, le procédé cité plus haut devienne applicable à leur recherche.

(1) W. RUSSEL. Sur les migrations des glucosides chez les végétaux (*C. R.*, CXXXIX, p. 1270, 1904).

(2) AMÉ PICTET. Considérations sur la genèse des alcaloïdes dans les végétaux (*Arch. de Sc. phys. et nat.*, XIX, 1906, Genève). — ERNEST SCHMIDT. Les progrès récents de la chimie des alcaloïdes, d'après *Journ. de Pharm. et de Chim.*, [6], XXVII, pp. 58, 115, 1908.

C'est dans cette idée de généralisation que j'ai fait quelques tentatives avec la myrosine.

Pour l'exposé de ces recherches, je m'efforcerai tout d'abord d'énoncer brièvement, dans un premier chapitre, le principe de la méthode biochimique, tel qu'il a pu être précisé en ces derniers temps.

Dans un deuxième chapitre, j'exposerai les résultats que j'ai personnellement obtenus, et avant toute tentative d'extraction, par l'application de cette méthode. On y trouvera les preuves de l'existence des principes sucrés et glucosidiques rencontrés, ainsi que les fluctuations de leurs proportions.

J'ajouterai ensuite, dans un troisième chapitre, quelques essais faits avec la myrosine, qui montreront que ce ferment se prête, comme l'émulsine, à des recherches analogues.

Enfin, après avoir exposé les procédés d'extraction et les propriétés des principes isolés, *sucres de canne*, *stachyose*, *oleuropéine*, *syringine*, *jasmiflorine*, *mannite*, je résumerai les conclusions qui résultent de ce travail.

C'est dans le laboratoire de M. le professeur BOURQUELOT que j'ai poursuivi ces études, suivant ses idées et ses conseils. Que ce bienveillant maître me permette de lui présenter ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'hospitalité généreuse qu'il a bien voulu m'accorder dans son laboratoire, et pour les précieux conseils qu'il m'a toujours prodigués.

Je tiens également à adresser mes plus vifs remerciements à M. H. HÉRISSEY, professeur agrégé à l'École supérieure de Pharmacie de Paris, pour l'attention manifeste qu'il a apportée à mes recherches ainsi que pour la bienveillance avec laquelle il m'a donné ses précieux renseignements auxquels j'ai souvent eu recours.

CHAPITRE PREMIER

LA MÉTHODE BIOCHIMIQUE; SON PRINCIPE

Cette méthode est basée sur la propriété spécifique que possèdent certains ferments solubles, d'hydrolyser des sucres et des glucosides en solution aqueuse. Cette hydrolyse se traduit à nous par les changements des propriétés physiques (optiques) et chimiques (réductrices) des liquides. Aussi a-t-elle reçu, à bon droit, le nom de méthode biochimique.

Avant d'exposer son principe, tel qu'il a été précisé en ces derniers temps, je crois nécessaire de rappeler quelques-unes des connaissances déjà acquises sur les deux ferments, invertine et émulsine, dont elle met à profit les propriétés.

Le ferment désigné ici sous le nom d'*invertine* a été découvert par MITSCHERLICH; c'est une poudre qu'on peut obtenir sans mélange d'autres ferments en tuant, par l'alcool, la levure de bière haute (1), fraîche, suivant le procédé indiqué par BOURQUELOT (2).

Cette poudre ne contient que de l'invertine; ou, du moins, on n'y a pas signalé la présence d'autres ferments (3).

(1) Levure des boulangers.

(2) *Loc. cit.*

(3) Si on tue la levure par un dissolvant autre que l'alcool, tel que l'acétone, l'éther, ou simplement par dessiccation dans le vide, on obtient des poudres qui contiennent, comme on le sait, d'autres ferments à côté de l'invertine. Il en est de même si on l'habitue à vivre sur des sucres comme le stachyose, ainsi qu'on le verra plus loin.

C'est le réactif par excellence du sucre de canne, libre ou combiné à d'autres sucres, comme dans le gentianose, le raffinose ou le stachyose. Dans tous les cas, son action est limitée à la séparation du groupement lévulose.

L'émulsine préparée avec des amandes douces, d'après le procédé donné par HÉRISSEY (1), est un mélange de plusieurs ferments. On y a signalé, outre l'émulsine proprement dite, ou ferment glucosidolytique, d'autres ferments hydrolysants des sucres comme le lactose, le gentiobiose, et en particulier, le mélibiose et le manninotriose (2).

Nous allons voir les réactions qui peuvent avoir lieu, et dont on trouvera des exemples dans le chapitre suivant, quand on fait agir ces deux poudres fermentaires, dans des liquides préparés avec des plantes et contenant des principes susceptibles d'être hydrolysés.

La plante à étudier doit être traitée fraîche, la dessiccation entraînant souvent la destruction partielle des sucres et des glucosides. On divise grossièrement deux ou trois cents grammes du végétal à examiner et on projette immédiatement les fragments dans un ballon, contenant de l'alcool à 90° bouillant, qu'on a additionné préalablement d'une petite quantité de carbonate de calcium précipité. L'emploi de l'alcool bouillant a pour but de tuer les ferments hydrolysants qui existent généralement dans les végétaux et qui sont susceptibles d'agir sur les sucres et les glucosides ; l'addition de carbonate de calcium est nécessaire pour saturer les acides organiques qui pourraient également amener le dédoublement de ces principes.

On relie le ballon à un réfrigérant à reflux et on continue l'ébullition pendant 20 à 30 minutes.

Après refroidissement, on broie la plante et on lui fait

(1) Recherches sur l'émulsine, *Thèse doc. univ.* Pharmacie, Paris, 1899.

(2) EM. BOURQUELOT et H. HÉRISSEY. *C. R. Soc. de Biol.* p. 219, 1903.

J. VINTILESCO. Etude de l'action des ferments sur le stachyose. (*Journ. de Pharm. et de Chim.*, [6], XXX, p. 167, 1909.)

subir un deuxième traitement à l'alcool bouillant, de façon à l'épuiser complètement.

On filtre avec expression et on distille le liquide alcoolique dans le vide partiel et à sec; on reprend le résidu par de l'eau thymolée, à chaud, et on filtre après refroidissement.

On complète le volume avec de l'eau thymolée, de façon que 100 centimètres cubes de liquide obtenu correspondent à 100 grammes de végétal essayé. On défèque une partie du liquide au sous-acétate de plomb; on en fait l'examen polarimétrique et on y dose le sucre réducteur.

Au reste du liquide on ajoute de l'invertine dans la proportion de 0^{gr}, 5 à 1 gramme pour 100 centimètres cubes; on porte à l'étuve de 30° à 35°. On fait tous les jours l'examen polarimétrique du liquide et on y dose le sucre réducteur, après défécation, comme dans le premier cas.

Quand on a obtenu les mêmes chiffres deux jours de suite, l'action de l'invertine est terminée. La plante contient-elle du saccharose ou un autre sucre renfermant un groupement lévulose, on constate alors un *recul* vers la gauche de la déviation polarimétrique initiale et une augmentation corrélatrice du sucre réducteur. Si le sucre rencontré est du saccharose, les changements optiques observés coïncident avec ceux qu'indique le calcul, en considérant le sucre réducteur formé comme du sucre inverti; le recul est très sensible et la déviation dépasse généralement le zéro vers la gauche.

Si le sucre est du raffinose ou du stachyose, la déviation, bien qu'ayant reculé, reste à droite (1).

On porte alors le liquide au bain-marie bouillant, en vase clos, pendant quelques minutes, pour détruire l'inver-

(1) Ces deux sucres, ainsi que ceux qui résultent de leur dédoublement sont fortement dextrogyres.

tine. Après refroidissement on ajoute de l'émulsine dans la proportion de 0^{gr}, 25 pour 100 centimètres cubes de liquide et on place de nouveau le flacon à l'étuve.

Les jours suivants, on renouvelle, après défécation préalable, l'examen du liquide au polarimètre et le dosage du sucre réducteur à la liqueur cupro-potassique.

Si on constate un retour à droite de la déviation polarimétrique et une augmentation du sucre réducteur, on peut conclure à la présence d'un glucoside lévogyre et dérivé du glucose. Ce changement est rapide en général; on l'observe dans l'espace de vingt-quatre heures.

Si la plante contient un sucre comme le raffinose ou le stachyose, en même temps qu'un glucoside, on constate alors que la déviation, après avoir subi le retour à droite, recule de nouveau, lentement, surtout dans le cas du stachyose; en même temps, la quantité de sucre réducteur augmente. Ce second changement est dû à l'hydrolyse des sucres nouveaux, comme le mélibiose ou le manninotriose mis en liberté par l'invertine, hydrolyse due à des ferments spéciaux, se trouvant dans l'émulsine.

On conçoit ainsi que, parfois, le retour et le recul puissent se superposer; la déviation pourra rester stationnaire ou ne changer que très peu, tandis que la quantité de sucre réducteur augmentera toujours (1).

Dans le chapitre suivant, on trouvera des exemples plus détaillés que j'ai observés au cours des différentes applications de cette méthode. On verra ainsi que, d'après les quantités de sucre réducteur formées après action des ferments, on peut juger si le principe trouvé existe en proportion suffisante pour que l'extraction puisse être tentée avec quelques chances de succès; affirmer, dans certains cas, si on se trouve en présence d'un glucoside connu, évaluer ses proportions et ses fluctuations, suivant l'or-

(1) EM. BOURQUELOT et M. BRIDEL, *loc. cit.* — J. VINTILESCO, *loc. cit.*

gane, l'époque, etc. En effet, la quantité de sucre réducteur formé pour un retour de un degré constitue, en quelque sorte, une constante caractéristique de chaque glucoside (1).

(1) EM. BOURQUELOT. Sur quelques données numériques facilitant la recherche des glucosides hydrolysables par l'émulsine (*C. R. Soc. de Biol.*, LX, 510, 1906 et *Journ. de Pharm. et de Chim.*, [6] XXIII, 369, 1906).

CHAPITRE II

APPLICATION DE LA MÉTHODE BIOCHIMIQUE A LA RECHERCHE DES SUCRES ET DES GLUCOSIDES

I. — Recherche dans l'Olivier (*Olea europæa* L.).

L'Olivier a été depuis assez longtemps l'objet de nombreuses recherches, relativement à la composition chimique de ses différents organes. La plupart de ces recherches, les plus anciennes surtout, ont été provoquées par l'amertume de la plante et par les propriétés fébrifuges qu'on lui a toujours attribuées (1).

Elles n'ont abouti, en ce qui concerne l'existence de principes de nature glucosidique ou alcaloïdique définis, à aucun résultat précis. Cependant on a cherché et tenté, mais sans succès, d'isoler un glucoside de cette plante (2).

Malgré ces insuccès, nous avons appliqué, M. BOURQUELOT

(1) FERRAT. Essai d'analyse des feuilles d'olivier. *Olea europæa culta*, Bull. de Pharm. X, 433, 1811. — J. PELLETIER. Examen chimique d'une matière végétale proposée comme susceptible de remplacer le quinquina. *Journ de Pharm.*, X, 453, 1813. — Dr PALLAS. Analyse des feuilles d'olivier. *Olea europæa*. *Journ. de Pharm.*, XIII, 604, 1827.)

(2) G. KÖRNER. Intorno alla Siringina, un glicoside della *Syringa vulgaris*. *Gazz. chim. Ital.*, XVIII, 209, 1888. — I.-B. POWER et F. TUTIN. The constituents of olive leaves. *Journ. of Chem. Soc.* DXLVII, 891, 1908. Et : The constituents of olive barks. *Ibid.*, p. 904.

et moi, le procédé biochimique à la recherche d'un glucoside dans ce végétal (1).

Une première expérience, faite en 1907, avec des feuilles d'Olivier nous a fourni l'indication précise que, dans ces organes, il existe un glucoside hydrolysable par l'émulsine et, de plus, qu'il s'y trouve en proportions assez fortes pour que l'extraction puisse être tentée avec chance de succès.

Nous avons étendu ensuite nos recherches aux autres organes de l'Olivier : aux branches avec leur écorce et aux olives, récoltées à différentes époques de l'année. Après une première série d'expériences, nous avons pu voir ainsi que le glucoside se trouve dans toutes les parties de la plante, mais en proportion qui varie avec l'organe et avec l'époque de la végétation.

Nous avons séparé, en effet, en assez grande quantité, comme on le verra plus loin, des feuilles et des olives, un produit que nous n'avons pu obtenir jusqu'ici à l'état cristallisé, mais dont nous avons précisé la nature glucosidique; nous lui avons donné le nom d'*oleuropéine*.

Dans une seconde série d'expériences, faite au courant de l'année 1909, nous avons poursuivi l'étude des variations des proportions de ce principe dans l'olive.

1. — Voici une de ces expériences, faite avec des olives vertes, récoltées le 28 juillet 1909. Elle est choisie comme un premier exemple d'application de la méthode, parmi les autres expériences dont on verra tout à l'heure l'ensemble.

On a préparé un liquide thymolé, avec des olives, conformément aux indications résumées dans le chapitre précédent; 15^{cm} de ce liquide ont été déféqués par 5^{cm} de sous-acétate de plomb. L'examen polarimétrique et le dosage du sucre réducteur ont donné les résultats sui-

(1) *Loc. cit.*

vants, qui sont rapportés, pour la déviation, à la solution primitive et, pour le sucre réducteur, à 100^{gr} d'olives.

1. *Liquide témoin.*

Déviatiôn initiale ($l = 2$).....	— 7°32'
Sucre réducteur initial.....	0 ^{gr} ,900

2. *Après action de l'invertine (vingt-quatre heures) :*

Déviatiôn.....	— 7°42'
Sucre réducteur.....	1 gr.,000

Donc, recul de 10' et formation de 0^{gr},1 de sucre réducteur.

3. *Après action de l'émulsine (dix jours) (1) :*

Déviatiôn finale.....	+ 10'
Sucre réducteur total.....	3 ^{gr} ,900

Il s'est donc formé 2^{gr},900 de sucre réducteur (glucose), correspondant à un retour à droite de 7°,52'.

La conclusion à tirer de cette expérience est bien nette. Il existe dans l'olive, au mois de juillet, une matière sucrée hydrolysable par l'invertine, et en quantité trop faible pour que l'on puisse songer à l'isoler. D'autre part, il existe, en très grande quantité, un glucoside hydrolysable par l'émulsine, et, par conséquent, lévogyre et dérivé du glucose.

2. — Résultats fournis par l'étude des divers organes de l'Olivier.

Des expériences effectuées comme la précédente, avec les divers organes de l'Olivier et à des époques variées, ont

(1) L'hydrolyse effectuée par l'émulsine est, comme dans bien des cas, rapide au début et lente ensuite. Cependant, en ajoutant au liquide de nouvelles quantités de ferment au cours de l'expérience, l'hydrolyse est activée et atteint plus rapidement son terme.

fourni les résultats qui sont consignés dans le tableau suivant. Les chiffres concernant les déviations ($l=2$) se rapportent toujours à des liquides, dont 100^{cm3} représentent 100^{gr} d'organe et les proportions de sucre réducteur sont calculées pour 100^{gr} d'organe.

ORGANES DE LA PLANTE	Déviation initiale	Sucre réducteur initial	APRÈS INVERTINE		APRÈS ÉMULSINE		
			Recul de la déviation vers la gauche	Sucre réducteur formé	Retour de la déviation vers la droite	Sucre réducteur formé (glucose)	
Feuilles, 6 avril 1907.....	— 14'	0,340	1°8'	0,587	1°32'	0,700	
Branches avec écorce, 6 avril 1907.....	+ 52'	0,190	1°36'	1,029	1°	0,500	
Olives cultivées, 30 juillet 1907.....	— 4°20'	1,086	20'	0,150	4°34'	2,010	
Olives sauvages, 20 août 1907.....	— 2°22'	1,013	10'	0,070	1°40'	0,660	
Olives cultivées, 8 novembre 1907 (1).	Olives entières.	— 2°14'	0,678	10'	0,096	44'	0,305
	Péricarpes....	— 2°5'	0,904	14'	0,128	18'	0,113
	Noyaux.....	— 2°40'	0	0	0	2°	0,880

(1) A cette époque le noyau est très dur et facilement séparable de la pulpe (péricarpe); cette dernière est très riche en huile. 100 grammes d'olives fournissent environ 75 grammes de pulpe et 25 grammes de noyaux.

Les résultats exposés dans ce tableau conduisent aux conclusions suivantes :

1° Il existe dans les organes de l'Olivier (écorce, feuille, fruit), outre une matière sucrée hydrolysable par l'inver-

tine (sucre de canne), un glucoside hydrolysable par l'émulsine ;

2° Les proportions de glucoside sont assez élevées, variant avec l'organe et l'époque de la végétation. Cette conclusion résulte de l'examen des chiffres consignés dans les deux dernières colonnes ;

3° Les quantités les plus grandes se trouvent dans les olives cultivées et récoltées à la fin de juillet, au moment où le noyau de ces olives, toutes petites, n'est pas encore formé ; plus tard, au mois de novembre, c'est-à-dire au moment de la maturation, le glucoside tend à disparaître.

3. Variations des proportions d'oleuropéine dans l'olive (1).

Voici, dans le tableau qui suit, simplement les résultats des dosages effectués sur l'olive, à différentes époques de l'année 1909, à partir du mois de juillet, quand l'olive est à peine formée, jusqu'aux approches de sa maturité. On y trouvera également une notion sur l'influence que la dessiccation peut exercer sur les proportions de glucoside. Pour l'étude de cette dernière question, nous avons divisé un même lot d'olives, en deux parties égales : l'une a été traitée immédiatement, l'autre, a été desséchée à l'étuve à 35° et épuisée ensuite de la même manière.

Les liquides extractifs ont été préparés, comme les précédents, avec les olives vertes, deux ou trois jours après leur récolte (2).

(1) EM. BOURQUELOT et J. VINTILESCO, *loc. cit.*

(2) Tous les organes de l'olivier, nécessaires à nos recherches ont été récoltés à Hyères, par les soins de M. le D^r VIDAL, membre correspondant de l'Académie de médecine, à qui nous adressons nos sincères remerciements.

Les chiffres qui y sont consignés se rapportent toujours à un liquide dont 100^{cm3} représentent 100^{gr} d'organe frais.

ÉPOQUE DE LA RÉCOLTE DES OLIVES	Déviation initiale	Sucre réducteur initial	APRÈS INVERTINE		APRÈS ÉMULSINE	
			Recul de la déviation vers la gauche	Sucre réduc- teur formé	Retour de la déviation vers la droite	Sucre réduc- teur formé
28 juillet; olives fraîches (1)....	—7°32'	0,900	10'	0,100	7°52'	2,900
8 août; olives fraîches.....	—7°22'	0,600	20'	0,160	7°18'	2,733
16 août.....	olives fraîches ...	—4°59'	0,746	0	5°31'	1,949
	olives desséchées.	—3°6'	0,666	0	3°58'	1,414
17 septembre	olives fraîches ...	—1°20'	0,609	8'	1°54'	0,744
	olives desséchées.	—45'	0,266	0	1°7'	0,410
16 octobre; olives fraîches.....	—45'	0,666	9'	0,107	1°8'	0,397
(1) Expérience donnée plus haut comme exemple.						

La lecture de ces nombres et surtout de ceux qui sont consignés dans les deux dernières colonnes, conduisent à une conclusion importante : les proportions de principe glucosidique, qui sont très fortes vers la fin de juillet et au commencement d'août, diminuent ensuite au cours de la végétation (1) ; elles diminuent également pendant la dessiccation de l'olive (2).

Je dois cependant faire une remarque relative au dosage

(1) Dans les olives du commerce il n'existe plus trace de glucoside.

(2) Par dessiccation les olives brunissent et tendent à devenir noires.

du sucre dans ces liquides, et par conséquent à l'évaluation des proportions de principe glucosidique.

Si on compare les quantités de sucre réducteur, formées après action de l'émulsine et pour un retour de la déviation de 1°, on constate une différence entre la moyenne des chiffres obtenus en 1907 et qui se trouvent dans le premier tableau, et la moyenne de ceux qui sont consignés dans le dernier tableau. Ces moyennes sont, en effet, égales à 0,431 dans le premier cas (0,456; 0,500; 0,440; 0,396; 0,415; 0,376; 0,440) et à 0,366 dans le dernier (0,368; 0,376; 0,353; 0,356; 0,391; 0,368; 0,350).

En 1907, nous avons fait ces dosages à l'aide de la liqueur de Fehling et d'après la méthode ordinaire. Dans ces conditions, les dosages sont pénibles parfois, à cause des produits probablement phénoliques, qui se trouvent dans le liquide ou qui prennent naissance par hydrolyse. En 1909, les dosages ont été faits à l'aide de l'ancienne méthode de Mohr mise au point par G. BERTRAND (1).

Cette méthode permet, en effet, de faire des dosages plus précis et rend de réels services dans les cas où les liquides contiennent des produits phénoliques, comme l'hydroquinone, ainsi qu'il a été montré dernièrement (2).

Quoi qu'il en soit, l'ensemble de ces chiffres conclut nettement à la diminution des proportions des principes glucosidiques dans l'olive, au cours de la végétation.

Cette conclusion rappelle celles qui ont été formulées antérieurement, par divers auteurs, sur la disparition de

(1) Le dosage des sucres réducteurs (*Bull. soc. Chim.*, [3] XXXV, pp. 1287, 1299, 1906).

(2) EM. BOURQUELOT et M^{lle} A. FICHTENHOLZ. Arbutine et méthylarbutine. Caractères, distinction et recherche dans les végétaux (*Journ. de Pharm. et de Chim.*, [7], I, pp. 62 et 104, 1910).

la mannite (1) et d'autres principes (2) dans l'olive pendant sa maturation.

Y a-t-il lieu de rattacher la formation de l'huile à la disparition du glucoside, plutôt qu'à celle de la mannite ou d'autres principes ? C'est là une question des plus intéressantes que nous n'avons pas abordée et sur laquelle je n'insiste pas pour ne pas dépasser les limites que j'ai tracées à cet exposé.

Enfin, nous avons pu constater dans les feuilles (mars) et dans les olives (octobre) la présence d'émulsine susceptible d'hydrolyser ce principe. Sur ce dernier point je reviendrai à la fin de ce chapitre.

II. — Recherche et dosage du sucre de canne et de la syringine dans les différents organes des Lilas et des Troènes (3).

On a isolé depuis longtemps de l'écorce de Lilas un glucoside cristallisé, la syringine (4).

Ce corps fut ensuite rencontré par KROMAYER dans l'écorce de Troène commun (5).

Ce dernier auteur, qui a précisé, jusqu'à un certain point, la nature glucosidique de la syringine, affirmait que ce principe n'existait pas dans les feuilles de ces deux plantes.

J'ai repris l'étude de cette question, et je suis arrivé,

(1) S. DE LUCA. Recherches sur la formation de la matière grasse dans les olives (*Journ. de Pharm. et de Chim.*, [3] XLI, 493 et XLII, 496, 1862).

(2) A. ROUSSILLE. Recherches sur la maturation des olives (*C. R. Ac. des Sc.*, LXXXVI, 610, 1878).

(3) J. VINTILESCO. *Journ. Pharm. et de Chim.*, XXIV, p. 145, 1906.

(4) BERNAYS, Ueber einen neuen kristallisirbaren Pflanzenstoff, das Syringin, aus dem *Syringa vulgaris*. Dans *Repert. für die Pharm.* (Buchner) [II], XXIV, p. 348, 1841).

(5) Ueber das Syringin (*Arch. der Pharm.* [2], CIX, p. 18, 1862).

entre autres, à des conclusions tout opposées à celles de KROMAYER.

Mais, avant de commencer mes recherches à l'aide de la méthode biochimique et prévoyant que je rencontrerais la syringine, j'ai dû vérifier et compléter les données antérieures relatives aux propriétés de ce glucoside. Si l'on veut, en effet, appliquer avec succès la méthode à la caractérisation et à la détermination quantitative d'un glucoside, il importe que les propriétés de ce glucoside aient été préalablement nettement établies. A cet égard, il était indispensable : 1° de déterminer le pouvoir rotatoire de la syringine, ce qui n'avait pas encore été fait; 2° d'étudier l'action de l'émulsine sur ce principe.

J'ai évalué, comme on le verra plus loin, le pouvoir rotatoire de la syringine en chiffres ronds à $\alpha_D = -17^\circ$. J'ai constaté ensuite que ce corps anhydre, de formule $C^{17}H^{24}O^9 = 372$, fournit par dédoublement total, sous l'influence de l'émulsine, 48^{gr},387 de glucose p. 100 et 0^{gr},570 de glucose pour 1° de retour de la déviation.

Avec ces données, j'ai appliqué la méthode à la recherche de la syringine, en même temps qu'à celle du sucre de canne, dans les feuilles du Lilas. Une première expérience ayant fourni des résultats positifs, j'ai étendu mes recherches en vue du dosage de ces deux principes dans les divers organes des Lilas. Je les ai continuées ensuite sur le Troène commun, ainsi que sur d'autres espèces de troènes et à différentes époques de la végétation. Ces dosages étaient possibles, car, comme on le verra, ces plantes ne contiennent que du sucre de canne et de la syringine.

Voici, en résumé, ma première expérience sur les feuilles de Lilas (*Syringa vulgaris* L.). C'est un deuxième exemple d'application de la méthode biochimique :

Un liquide extractif, dont 100 centimètres cubes repré-

sèment 100 grammes de feuilles fraîches, a fourni les résultats suivants :

1. *Liquide témoin :*

Déviati ^{on} initiale ($l = 2$)	+ 5'
Sucre réducteur initial	1 ^{gr} ,016

2. *Après action de l'invertine (deux jours) :*

Déviati ^{on}	— 1°
Sucre réducteur.....	1 ^{gr} ,694

Donc formation de 0^{gr},678 de sucre interverti (recul observé : 65'; recul calculé : 67') provenant de 0^{gr},644 de saccharose.

3. *Après action de l'émulsine (trois jours) :*

Déviati ^{on} finale.....	+ 50'
Sucre réducteur total.....	2 ^{gr} ,737

Il s'est donc formé 10^{gr},43 de sucre réducteur, correspondant à un retour de 1°50' (calculé pour la syringine : 1°55'); soit 2^{gr},155 de syringine.

Par conséquent, les feuilles analysées contiennent sensiblement, pour 100 grammes :

Sucre réducteur.....	1 ^{gr} ,016
Sucre de canne.....	0 ^{gr} ,644
Syringine.....	2 ^{gr} ,155

Toutes les autres analyses faites sur des Lilas et des troènes ont été effectuées de la même manière.

Voici ces résultats exprimés pour 100 grammes d'organe frais (1) :

(1) V. pour l'exposé plus détaillé : J. VINTILESCO. Recherches sur les glucosides de quelques plantes de la famille des Oléacées. Paris, 1906, *Th. doc. Univ. Pharmacie*.

A. — Résultats fournis par l'étude des Lilas.

			SUCRE RÉDUCTEUR INITIAL	SUCRE DE CANNE	SYRINGINE
Lilas blanc	6 février.....	Écorce..	gr. 0,648	gr. 1,710	gr. 1,160
		Feuilles.	1,152	0,612	1,500
	13 avril	Arbuste A. } Écorce..	0,380	0,586	0,837
		Arbuste A. } Bois....	0	0,200	0,334
		Arbuste B. } Feuilles.	1,016	0,644	2,155
Lilas de Perse	3 mai.....	Feuilles.	0,765	0,375	3,072
		Fleurs...	1,999	0,380	2,229

Ces chiffres conduisent aux conclusions suivantes :

1° La syringine, de même que le sucre de canne, se trouve dans tous les organes des Lilas ;

2° Contrairement à l'affirmation des auteurs (d'après KROMAYER), la syringine existe dans les feuilles et ce sont même ces organes qui en renferment les plus fortes proportions.

3° Les proportions varient avec le sujet (arbuste A et arbuste B.).

B. — Résultats fournis par l'étude des Troènes.

Les recherches faites sur les différents organes des quatre espèces de Troène, ont été appliquées, d'une part, à l'écorce et aux feuilles, à la même époque, en vue d'éta-

blir lequel de ces deux organes renferme le plus de sucre de canne et de syringine. D'autre part, elles ont été effectuées à des époques différentes, avec les feuilles, en vue de suivre les variations quantitatives qu'éprouvent les mêmes principes. Les organes ont été récoltés chaque fois sur les mêmes arbustes. Les chiffres, qui sont consignés dans le tableau suivant, représentent toujours les proportions contenues dans 100 parties d'organe frais.

		SUCRE RÉDUC- TEUR	SUCRE DE CANNE	SYRIN- GINE
		gr.	gr.	gr.
<i>Ligustrum vulgare</i> L	15 mars...	Feuilles	0,264	0,670
		Ecorces	0,240	0,367
	18 mai....	Vieilles feuilles ..	0,120	0,073
		Nouvelles feuilles.	0,856	0,547
<i>Ligustrum japonicum</i> Thunb	15 mars...	Feuilles	0,396	1,026
	18 mai....	Vieilles feuilles ..	0,180	0,090
		Nouvelles feuilles.	0,799	0,467
<i>Ligustrum spicatum</i> Buch-Ham	21 février..	Feuilles	0,625	1,502
		Ecorces	0,342	0,855
<i>Ligustrum lucidum</i> Buch-Ham	20 janvier..	Feuilles	1,230	1,424
		Ecorces	0,096	0,820
	23 mai....	Vieilles feuilles ..	0,285	0,649
		Nouvelles feuilles.	0,420	0,352

Les résultats compris dans ce tableau conduisent aux conclusions suivantes :

1. Dans les Troènes, comme dans les Lilas, feuilles et écorces renferment du sucre de canne et de la syringine, et ce sont les feuilles qui renferment les plus fortes proportions de glucoside.

2. Les proportions de syringine varient d'ailleurs avec l'espèce, sans qu'il soit possible de préciser quelle est celle qui en renferme le plus, les proportions variant aussi avec d'autres circonstances qui influent, à différents points de vue, sur l'activité générale de la plante : sol, lumière, etc.

3. La syringine, qui se trouve en quantités assez grandes dans les feuilles en hiver, tend à disparaître, en même temps que le sucre de canne, vers l'époque où les feuilles vont tomber (1).

Aussi la syringine doit-elle être considérée, comme le sucre de canne, non pas comme un déchet de l'activité végétale, mais plutôt comme une matière de réserve, que la plante utilise dans une certaine mesure.

J'ajouterai que les feuilles (*Ligustrum lucidum*), en particulier, renferment non seulement de l'invertine, pour hydrolyser le sucre de canne, mais encore de l'émulsine, ou un ferment analogue possédant la propriété d'hydrolyser la syringine.

III. — Résultats fournis par l'étude des Jasmins.

A l'époque où j'ai commencé mes recherches sur les Jasmins, il n'existait pas à ma connaissance de travaux concernant la composition chimique de ces plantes, relativement, du moins, au point de vue qui nous occupe.

Plus tard, au cours de mes recherches, on annonçait la

(1) Cette époque n'est pas la même pour toutes les espèces.

découverte dans le *Jasminum fruticans* L, d'un glucoside amorphe, la jasminine (1).

Mes recherches, poursuivies à l'aide de la méthode biochimique sur cette plante ainsi que sur le *Jasminum nudiflorum* Lindl, et le *Jasminum officinale* L, ont montré, avant toute tentative d'isolement, que ces plantes contiennent des mélanges de principes glucosidiques en même temps que des mélanges de matières sucrées. J'ai isolé, en effet, quelques-uns de ces principes, comme on le verra dans un des chapitres suivants, et confirmé les indications intéressantes fournies par la méthode.

Voici quelques-unes de ces indications qui serviront en même temps comme exemple d'application de cette méthode :

a) Une expérience faite avec un liquide extractif, dont 100 centimètres cubes représentent 100 grammes de branches vertes de Jasmin blanc, a fourni les résultats suivants :

1. *Liquide témoin :*

Déviatiou initiale ($l = 2$).....	+ 3°55'
Sucre réducteur initial.....	0

2. *Après action de l'invertine (trois jours) :*

Déviatiou.....	+ 2°3'
Sucre réducteur.....	0 ^{gr} ,672

Il y a donc eu formation de 0^{gr},672 de sucre réducteur correspondant à un recul vers la gauche de 1°52'; calculé pour le saccharose : 1°,5'. Il y a là une différence de 47' entre l'observation et le calcul qui ne permet pas de conclure que la matière sucrée hydrolysée soit du sucre de canne. Elle permet cependant de supposer que, si la plante renferme ce principe, il doit être mélangé à d'autres sucres, également hydrolysables par l'invertine.

(1) SCHLAGDENHAUFEN et REEB. *Un. pharm.*, XLVII, p. 49, 1906.

3. Après action de l'émulsine (vingt-quatre heures) :

Déviatiou.....	+ 3°10'
Sucre réducteur.....	1 ^{gr} ,022

Donc, formation de 0^{gr}, 350 de sucre réducteur (glucose) correspondant à un retour de 1°, 7' (calculé pour la syringine : 37'). La coïncidence n'existe pas ici non plus pour la syringine.

Ces dernières propriétés du liquide paraissent ne pas changer sensiblement ensuite, dans l'espace de 48 heures. Mais, en ajoutant au liquide une nouvelle quantité d'émulsine (0,5 p. 100 centimètres cubes), on constate, les jours suivants, que la déviation recule de nouveau vers la gauche en même temps que de nouvelles quantités de sucre réducteur se forment. Au bout de dix jours, le liquide présentait les propriétés suivantes :

Déviatiou.....	+ 2°10'
Sucre réducteur.	1 ^{gr} ,422

Donc, formation de 0^{gr}, 4 de sucre réducteur; recul : 1°. On arrive ainsi logiquement aux conclusions suivantes : il y a dans le Jasmin blanc une matière sucrée de la nature du stachyose ou du raffinose, partiellement hydrolysée au début par l'invertine en lévulose et un autre sucre qui, à son tour, est hydrolysable par l'émulsine des amandes; qu'il y a, en outre, un glucoside lévogyre différent de la syringine.

Comme on le verra plus loin, j'ai pu isoler, en effet, de cette plante, du stachyose à l'état pur et cristallisé; d'autre part, je n'ai pas pu trouver de syringine.

b) Des recherches analogues faites avec le *Jasminum nudiflorum* Lindl et le *Jasminum fruticans* L, ont fourni des résultats à peu près identiques, après action de l'invertine et relativement à la matière sucrée. Elles ont été différentes après action de l'émulsine et au point de vue du glucoside.

Je vais exposer brièvement, dans le tableau suivant, quelques-unes de ces indications obtenues avec le *J. nudiflorum*, après action de l'émulsine et simplement au point de vue du glucoside. Les quantités sont rapportées à des liquides extractifs dont 100 centimètres cubes représentent 100 grammes d'organe de la plante.

<i>Jasminum nudiflorum</i> Lindl. ACTION DU FERMENT « ÉMULSINE »				
	RACINE	BRANCHES		FEUILLES
	Février	Janvier	Mars	Avril
Sucre réducteur formé.....	0 ^{gr} ,295	0 ^{gr} ,321	0 ^{gr} ,750	0 ^{gr} ,437
Retour vers la droite observé....	30'	1°27	2°12'	2°12'
Déviation calculée pour la syringine.....	31',5	33',7	1°18'	46'
Différence entre la théorie et l'observation	1',5	54'	54'	1°26'

On voit nettement, d'après ces chiffres, que le rapport existant entre la quantité de sucre réducteur et le retour observé est, pour la racine, celui de la syringine. On voit d'autre part que ce même rapport n'existe plus dans les branches et que la différence devient encore plus marquée lorsqu'on s'adresse aux feuilles. Cela veut dire que la syringine existe dans le *J. nudiflorum* et de plus qu'elle est seule, dans la racine, du moins, à l'époque de l'expérience; que ce glucoside, s'il existe dans les branches, ce qui est très vraisemblable, doit être accompagné par d'autres glucosides, fournissant moins de glucose par dédoublement sous l'influence de l'émulsine; enfin, que les proportions

de syringine doivent être bien plus faibles dans les feuilles. J'ai isolé, en effet, de cette plante et du *J. fruticans*, de la syringine à l'état pur et cristallisé; et du *J. nudiflorum*, un autre glucoside amorphe que j'ai appelé *jasmiflorine* (1).

IV. — Différentes applications de la méthode biochimique.

Tout ce qui précède, depuis le commencement de ce chapitre, représente des résultats obtenus, comme on l'a vu, avec des plantes de la famille des Oléacées.

J'ai étendu, en même temps, mes investigations, à d'autres plantes, appartenant à d'autres familles, en utilisant toujours le procédé à l'émulsine.

Je vais exposer ici quelques résultats obtenus avec deux Véroniques.

1. Recherches sur deux espèces du genre *Veronica* L. (Scrofularinées.)

Appliquée à la recherche des sucres et des glucosides, dans deux Véroniques, *V. officinalis* L et *V. Chamædrydrys* L, la méthode a indiqué, avant toute tentative d'isolement, l'existence, dans les deux plantes, du sucre de canne et d'un principe glucosidique hydrolysable par l'émulsine (2).

Des dosages faits, d'une part, à différentes époques de l'année et, d'autre part, avec la plante desséchée ont montré, en outre, que les proportions de ces principes diminuent au cours de la végétation et pendant la dessiccation de la plante.

(1) *Journ. de Pharm. et de Chim.*, XXIV, p. 529, 1906.

(2) J. VINTILESCO. Sur l'existence de principes glucosidiques et sur les variations de leurs proportions, dans deux espèces du genre *Veronica* L (Scrofularinées) (*Journ. de Pharm. et de Chim.*, [7], p. 162, 1910).

Voici les résultats de ces expériences, rapportés toujours à des liquides extractifs dont 100 centimètres cubes représentent 100 grammes de plante fraîche.

VÉRONIQUES ÉTUDIÉES		Déviati <u>o</u> n initiale	Sucre réducteur initial	APRÈS INVERTINE		APRÈS ÉMULSINE		
				Recul de la déviati <u>o</u> n vers la gauche	Sucre réduc- teur formé	Retour de la déviati <u>o</u> n vers la droite	Sucre réduc- teur formé	
<i>V. officinalis</i> L :								
7 août (1)	{	plante fraîche	+16°	0,495	50'	0,485	1°30'	0,525
		plante desséchée (2).	0	0,305	30'	0,282	1°	0,360
3 décembre; plante fraîche (3) ..		+5°	0,267	30'	0,268	38'	0,230	
<i>V. Chamædrys</i> L :								
20 mai (1'); plante fraîche (3') ..		—1°7'	0,525	17'	0,190	1°13'	0,424	
7 novembre; plante fraîche. . . .		—10'	0,060	22'	0,230	32'	0,191	

(1 et 1') époque de pleine floraison.
(2) L'influence de la dessiccation a été étudiée comme il a été dit plus haut pour l'olive, p. 21.
(3 et 3') Avec la plante desséchée on observe les mêmes phénomènes que dans le premier exemple : diminution de principes sucrés et glucosidiques.

Comme on le voit, le principe glucosidique, en particulier, est probablement le même dans les deux espèces, car il fournit, sous l'influence de l'émulsine, et pour 1° de retour de la déviation, sensiblement la même quantité de sucre réducteur (glucose) : 0,355 (0,350 ; 0,360 ; 0,363 ; 0,348 ; 0,356. On voit encore que les proportions de ce principe sont plus fortes pendant l'époque où la végétation est le plus intense et surtout dans la Véronique officinale, qu'elles diminuent ensuite pendant le ralentissement de la végétation. Enfin, j'ajouterai que, à côté de ces principes sucrés

et glucosidiques, il y a des ferments solubles susceptibles de les hydrolyser. Une poudre fermentaire préparée avec la Véronique officinale (6 août) s'est montrée active sur le sucre de canne, d'une part, et sur l'amygdaline et la salicine, d'autre part.

2. Recherches sur différentes plantes.

2. Dans bien des cas cependant, les résultats ont été négatifs. Dans des plantes comme les suivantes, par exemple, je n'ai pu déceler que de petites quantités de matières sucrées : du sucre de canne, la plupart du temps. Mais je n'ai pas trouvé de principes glucosidiques hydrolysables par l'émulsine :

Circæa lutetiana L. ; *Echinops sphærocephalus* L. ; *Epilobium montana* L. ; *Fumaria officinalis* L. (plante du commerce) ; *Hypericum perforatum* L. ; *Lythrum Salicaria* L. ; *Lycium barbarum* L. ; *Parietaria officinalis* L. ; etc.

Toutefois, il se pourrait très bien que des principes glucosidiques, hydrolysables par l'émulsine ou par d'autres ferments, soient susceptibles d'apparaître dans ces plantes, à des époques différentes de celles auxquelles j'ai fait mes expériences. Leur existence ne serait alors qu'éphémère, dans le premier cas.

V. — Des poudres fermentaires.

Pour la recherche des ferments solubles, invertine et émulsine, dans les tissus des plantes mentionnées plus haut, je me suis servi des poudres fermentaires préparées par le procédé courant et simple, qui consiste dans l'écrasement des tissus, leur épuisement par l'alcool et leur dessiccation. Ces poudres sont maniables comme l'invertine et

l'émulsine. Leur emploi, préconisé depuis longtemps par BOURQUELOT, a permis d'arriver à cette notion importante que les sucres et les glucosides sont accompagnés, la plupart du temps, dans les végétaux, par des ferments susceptibles de les hydrolyser.

CHAPITRE III

APPLICATION DE LA MÉTHODE BIOCHIMIQUE EN UTILISANT LA MYROSINE

Les recherches de L. GUIGNARD sur la localisation des principes actifs des *Crucifères*, *Capparidées*, *Tropéolées*, etc., (1), nous ont appris, entre autres choses, que la myrosine est un ferment soluble particulier qui paraît être assez répandu dans les végétaux.

Ce ferment est susceptible d'hydrolyser, comme cet auteur l'a montré, des glucosides qui l'accompagnent souvent et qui fournissent par dédoublement des essences ordinairement sulfurées.

La nature chimique de ces glucosides est encore mal connue, car le nombre de ceux qui ont été isolés jusqu'à présent est encore très petit. Il y avait lieu de se demander s'il n'était pas possible d'aborder à quelques points de vue l'étude et la recherche de ces glucosides, à l'aide de la myrosine et d'une manière analogue à celle que l'on vient de voir pour l'émulsine. Les essais qui suivent montreront que la myrosine se prête, en effet, à des recherches analogues.

Il fallait tout d'abord préparer de la myrosine en poudre, choisir un glucoside connu, hydrolysable par ce ferment et étudier l'action de ce dernier.

(1) *Journ. de Bot.*, 1890-1893.

1. Préparation de la myrosine. — Après différentes tentatives, j'ai adopté, en dernier lieu, d'après les indications données par L. GUIGNARD (1), le procédé, suivant :

500 grammes de moutarde blanche, du commerce, sont réduits en poudre et mis à macérer dans 1.500^{cm}³ d'eau distillée, pendant cinq heures environ, dans une étuve à 40°. On exprime fortement ensuite, à travers une étamine épaisse ; le liquide obtenu, environ 1000^{cm}³, est additionné, *par petites portions*, de son volume d'alcool à 80° ; on précipite ainsi une grande quantité de matières mucilagineuses et on filtre. Le liquide filtré est précipité par deux volumes à deux volumes et demi d'alcool à 90° et filtré au bout de quelques instants à travers un filtre sans plis. On lave le précipité, aussitôt après, avec de l'alcool et ensuite avec de l'éther ; on le ramasse dans une capsule, on le dessèche dans le vide et on le réduit en poudre.

2. Propriétés. — Il fallait préciser les propriétés de cette poudre, ainsi qu'il a été fait pour l'émulsine des amandes, et en particulier étudier son action sur des sucres et des glucosides connus.

Mes recherches sur ce dernier point ont été peu étendues. Néanmoins, je me suis assuré que la myrosine, ainsi obtenue, est sans action sur l'amygdaline et sur la salicine ; elle ne contient par conséquent pas d'émulsine proprement dite, en tant que ferment glucosidolytique. Cependant elle est légèrement active sur le sucre de canne, sur le stachyose et sur le raffinose ; c'est-à-dire qu'elle contient, comme l'émulsine, de petites quantités d'invertine. Elle paraît sans action sensible sur d'autres sucres, comme le maltose, le mélibiose et le manninotriose. Elle est assez soluble dans l'eau, bien qu'incomplètement ; ses solutions

(1) Sur quelques propriétés de la myrosine (*Bull. Soc. Bot. de France*, XLI 418, 1894).

aqueuses sont légèrement lévogyres, propriété qui d'ailleurs est supprimée après défécation par le sous-acétate de plomb. Sa principale propriété est de développer une forte odeur d'essence de moutarde noire dans les solutions aqueuses de myronate de potassium. Elle conserve très longtemps cette propriété, ainsi que l'avait constaté GUIGNARD; une myrosine que j'ai préparée comme je viens de le dire, depuis quatre ans, est encore aussi active sur le myronate de potassium qu'aux premiers temps de sa préparation.

Ces notions sont suffisantes pour entreprendre l'étude de son action sur le myronate de potassium.

3. Le myronaté de potassium ou *sinigrine* est le glucosidé le plus ancien et le mieux connu chimiquement, parmi ceux qui sont hydrolysables par la myrosine. Il se trouve ainsi à la tête de cette série de glucosides et sert comme réactif de la myrosine. Il était tout indiqué comme terme de comparaison dans l'application de la méthode biochimique avec ce ferment.

Rappelons que, d'après GADAMER, le dernier auteur qui s'est occupé de la composition chimique de ce corps, le myronate de potassium anhydre a pour formule chimique :



et fournit par dédoublement une molécule d'isosulfo-cyanate d'allyle et une molécule de sulfate acide de potassium :



Cet auteur a trouvé le pouvoir rotatoire de ce glucoside égal à $-15^{\circ},43_{(1)}$.

En expérimentant sur le produit cristallisé, du com-

(1) Ber. d. d. chem. ges., 2322, 1897. — Archiv. f. Pharm., 44, 577, 1897.

merce, j'ai trouvé un pouvoir rotatoire un peu plus fort. Pour l'application de la méthode, je l'ai évalué, en chiffres ronds, à $-16^{\circ}(\alpha_D)$ pour le corps anhydre.

Considérons une solution de $2^{gr},0133$ de myronate de potassium cristallisé (c'est-à-dire $1^{gr},926$ de produit anhydre) dans 100^{cm^3} d'eau distillée, accusant une déviation égale à $-38'$, ($\alpha_D = -15^{\circ},72$ pour le corps hydraté et $-16^{\circ},43$ pour le corps anhydre.) Ajoutons $0^{gr},15$ de myrosine en poudre dans 50^{cm^3} de cette solution. Après quelques instants on perçoit une odeur d'essence de moutarde et le liquide commence à se troubler. Après un séjour à l'étuve de 12 heures ($t = 35^{\circ}$), le liquide, déféqué, possédait une forte odeur d'essence, ainsi que les propriétés suivantes rapportées au volume primitif :

Déviatiou ($l = 2$).....	$-28'$
Sucre réducteur (glucose).....	$0^{gr},095$ (1)

Il n'y a donc qu'une faible quantité de myronate qui a été hydrolysée. Comme on le sait, l'action du ferment a été empêchée par le sulfate acide de potassium qui se forme (2).

Si on neutralise cette acidité, l'hydrolyse continue plus rapidement. On constate toutefois qu'il s'est formé $0^{gr},095$ de sucre réducteur pour un retour de la déviation de $10'$, soit $0^{gr},57$ pour 1° de retour.

L'hydrolyse est très rapide si on fait dissoudre préalablement dans le liquide du bicarbonate de potassium, en proportion de 1^{gr} pour 100^{cm^3} (3).

Ainsi 50^{cm^3} du liquide primitif, additionné de $0^{gr},50$ de bicarbonate de potassium et de $0^{gr},15$ de myrosine, possé-

(1) Pour les dosages de sucre réducteur je me suis servi de la méthode de Mohr mise au point par G. BERTRAND.

(2) GADAMER. *Loc. cit.*

(3) Le bicarbonate de potassium seul ne produit pas de changement dans une solution de myronate.

daient après 12 heures les propriétés suivantes, rapportées au volume primitif:

Déviatiôn ($l = 2$).....	+ 42'
Sucre réducteur.....	0 ^{gr} ,765

Donc, formation de 0^{gr},765 de sucre réducteur correspondant à un retour de : $38' + 42' = 80'$; soit 0^{gr},573 de glucose pour 1° de retour de la déviation. L'hydrolyse ne reprend ensuite qu'après addition d'une nouvelle quantité de bicarbonate de potassium. On arrive ainsi au dédoublement total de la quantité de myronate mise en œuvre.

Sans que j'insiste sur ce dernier point, qui ne fait que confirmer la formule de Gadamer, on voit cependant, d'après la marche de l'expérience, que tout se passe comme s'il s'agissait de l'émulsine et d'un glucoside comme la syringine, par exemple. Si on calcule, avec la formule donnée par GADAMER, comme on le fait pour les glucosides hydrolysables par l'émulsine, la quantité de glucose que le myronate de potassium fournit dans 100^{cm3} et sous l'influence de la myrosine, pour 1° de retour de la déviation, on la trouve égale à 0^{gr},5695.

On voit donc que l'on peut appliquer la méthode biochimique à la recherche des glucosides hydrolysables par la myrosine.

Voici les résultats obtenus avec des liquides extractifs préparés comme ceux du chapitre précédent. Ces chiffres se rapportent toujours à 100^{cm3} de liquide représentant 100^{gr} de plante :

Graines de moutarde noire (*Sinapis nigra* L).

1. *Liquide témoin :*

Déviatiôn ($l = 2$).....	+ 5°12'
Sucre réducteur.....	0 ^{gr} ,343

2. *Après action de l'invertine (deux jours) :*

Déviatiôn.....	+ 1°22'
Sucre réducteur.....	2 ^{gr} ,5

Donc, formation de $2^{\text{gr}},158$ de sucre réducteur; recul : $3^{\circ},44'$.

3. *Après action de la myrosine (deux jours) :*

Déviatiou.....	+ $2^{\circ}2'$
Sucre réducteur.....	$2^{\text{gr}},873$

Le liquide possède une forte odeur d'essence de moutarde.

Il s'est donc formé $0^{\text{gr}},373$ de sucre réducteur correspondant à un retour de $40'$; soit $0^{\text{gr}},56$ pour 1° de retour.

Cette quantité de sucre réducteur est celle que donne le myronate de potassium sous l'influence de la myrosine (1).

On remarque cependant que l'action du ferment paraît s'exercer beaucoup plus facilement dans le cas d'un liquide extractif que dans celui d'une solution aqueuse de myronate. Les $0^{\text{gr}},373$ de sucre réducteur formé sont bien du glucose provenant sensiblement de $0^{\text{gr}},822$ de myronate de potassium.

Des résultats analogues sont obtenus avec la racine de Raifort et le Radis noir. Au contraire, la myrosine ne paraît pas produire de changements sensibles, après action de l'invertine, dans des liquides préparés avec l'Ail, l'Oignon, le Céleri, etc.

La myrosine pourrait, par conséquent, fournir des indications de même ordre que l'émulsine. Les nombreuses recherches faites avec l'émulsine ont conduit, entre autres, à cette notion générale que tout glucoside hydrolysable par ce ferment est lévogyre et dérivé du glucose. Il semble qu'il en est de même pour les glucosides hydrolysables par la myrosine. Toutefois une généralisation ne sera possible qu'en s'appuyant sur un nombre plus grand d'observations.

(1) Ces liquides extractifs se défectent très mal. J'ai additionné les liquides à examiner d'un certain volume de sous-acétate de plomb et, sans filtrer, je les ai soumis à un courant de H^2S , jusqu'à précipitation complète du plomb. On obtient ainsi des liquides clairs.

CHAPITRE IV

EXTRACTION DES SUCRES ET DES GLUCOSIDES

Pour conclure d'une façon certaine et pour compléter les indications fournies par la méthode biochimique, j'ai isolé quelques-uns des principes sucrés et glucosidiques décelés par cette méthode.

Ici encore les ferments solubles qui ont montré leur existence peuvent rendre des services précieux au cours de l'extraction. On sait, en effet, que les sucres et les glucosides sont solubles dans l'eau et dans l'alcool à chaud, puisque ces deux dissolvants ont été utilisés dans la méthode de recherche, mais on n'a pas d'indication sur la solubilité des glucosides, dans les autres liquides. Après avoir fait un extrait alcoolique du végétal à étudier, on tente d'en séparer le glucoside par épuisement au moyen de dissolvants tels que l'éther acétique par exemple. Le procédé à l'émulsine appliqué, d'une part, au résidu extractif, de l'autre, à la solution éthérée, préalablement évaporée et reprise par l'eau, indiquera si le glucoside est resté dans l'extrait ou s'il est passé dans le dissolvant. Dans d'autres cas, où l'on cherche à engager le glucoside dans des combinaisons insolubles, la même méthode, appliquée au liquide résiduel et au précipité convenablement décomposé, indiquera si le glucoside a été complètement précipité ou non. On comprend ainsi que, dans ces

conditions, la recherche d'une méthode d'extraction se trouve considérablement facilitée.

A. — Extraction des sucres.

Pour l'isolement du sucre de canne de l'écorce de Lilas et du stachyose du Jasmin blanc, j'ai employé une même méthode, anciennement connue, basée sur la propriété que possèdent ces principes, de fournir avec la baryte des combinaisons solubles dans l'eau et précipitables par l'alcool.

L'épuisement des deux plantes a été presque identique, car elles contiennent, en même temps, des principes glucosidiques et de la mannite.

J'ai opéré de la manière suivante (1) :

La plante, coupée en petits fragments, est plongée dans de l'eau distillée bouillante, contenant en suspension du carbonate de calcium précipité. On en fait une décoction d'une demi-heure et on exprime ensuite. On broie la plante et on la fait bouillir de nouveau avec le même liquide additionné de la quantité d'eau qui s'est évaporée. On exprime et le liquide filtré est réduit au tiers du volume primitif, par distillation dans le vide sur du carbonate de calcium. Le liquide, ainsi concentré, est additionné d'une quantité d'alcool suffisante pour faire un liquide contenant 60 à 65 parties d'alcool p. 100. Une grande partie de matières extractives, de mannite, etc., sont précipitées et séparées par filtration. On chasse l'alcool et le liquide aqueux est déféqué par le sous-acétate de plomb. Le liquide filtré est débarrassé de l'excès de plomb par l'acide sulfurique dilué. On fait dissoudre, dans ce liquide et à froid, de la baryte, par trituration dans un mortier. On filtre et on précipite par deux volumes d'alcool à 85°. Le précipité, qui n'est que la combinaison barytique du sucre, est encore lavé avec de

(1) J. VINTILESCO. Sur la présence du stachyose dans le jasmin blanc. *J. officinale L. Loc. cit.*

l'alcool de même concentration, mis en suspension dans de l'eau distillée et décomposé par un courant d'acide carbonique. La solution est ensuite portée à l'ébullition pour décomposer le bicarbonate de baryum formé, filtrée et distillée à sec sous pression réduite.

I. — IDENTIFICATION DU SUCRE DE L'ÉCORCE DE LILAS.

Un extrait ainsi obtenu avec de l'écorce de Lilas a été traité à l'ébullition par de l'alcool à 95°, puis par de l'alcool à 90° et enfin par de l'alcool à 85°. On a constaté, dans la liqueur obtenue avec de l'alcool à 95°, une formation de cristaux qui ont été recueillis, essorés et séchés à l'air.

Ils présentaient les propriétés suivantes :

Point de fusion.....	180° (Bloc Maquenne)
Pouvoir rotatoire.....	$\alpha_D = + 65^{\circ},1$
($p = 0,205$; $v = 15$; $l = 2$; $\alpha = + 1^{\circ},78$).	

En solution aqueuse ils ne réduisaient pas la liqueur de Fehling.

Le sucre isolé de l'écorce de Lilas est donc du sucre de canne, ainsi que la méthode biochimique l'avait indiqué.

II. — IDENTIFICATION DU SUCRE DU JASMIN BLANC.

(*J. officinale* L.)

Des extractions faites avec de l'alcool à 95°, à 90°, à 85°, à 80° et à 75° sur un extrait préparé comme ci-dessus avec des branches de Jasmin blanc ont fourni des cristaux après amorce avec des traces de stachyose. Ces cristaux, essorés et séchés à l'air, présentaient les propriétés suivantes : ils fondent avant 100°, en tube capillaire ; sur le bloc de Maquenne ils s'agglutinent vers 140° et deviennent adhérents au bloc ; vers 170° la masse devient pâteuse, se ramollit davantage et brunit si on élève la température.

Pouvoir rotatoire :

+ 132°,2	pour le produit cristallisé dans l'alcool à 85°	
+ 132°,42	—	80°
+ 132°,98	—	75°

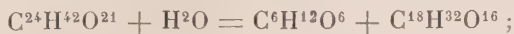
Eau de cristallisation. — Tous ces produits, portés à l'étuve, perdent déjà une certaine quantité de leur poids avant 100°. Portés à 115-120°, ils se déshydratent complètement au bout d'une heure et demie environ. Le produit cristallisé dans l'alcool à 75° perd 10,2 o/o de son poids.

Dosage de galactose à l'état d'acide mucique. — L'oxydation ménagée de ces produits, à l'aide de l'acide azotique de densité 1,15, effectuée comparativement avec du lactose et du stachyose retiré des Crosnes, a fourni dans tous les cas des quantités sensiblement égales d'acide mucique. Cela veut dire que le sucre du Jasmin contient, comme les deux autres, moitié de son poids de galactose.

Toutes ces propriétés sont celles que C. TANRET a attribuées au stachyose (1) (mannéotétrose), dont la formule à l'état anhydre est $C^{24}H^{42}O^{21} = 666$. Le sucre du Jasmin blanc est donc du stachyose.

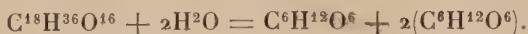
Hydrolyse du stachyose.

a. Depuis les travaux de CH. TANRET, on sait que le stachyose est un tétrose qui, hydrolysé par les acides minéraux, fixe trois molécules d'eau et se transforme en 4 molécules d'hexoses, savoir : 1 de lévulose, 1 de glucose et 2 de galactose. A l'aide des acides, le même auteur a pu effectuer cette hydrolyse en deux phases ; dans la première, obtenue avec de l'acide acétique à 2 o/o, le stachyose se dédouble en lévulose et en manninotriose :



(1) *Bull. Soc. chim.*, XXIV, p. 888, 1903.

dans la seconde, avec de l'acide sulfurique à 3 o/o, le manninotriose se dédouble en 1 molécule de glucose et 2 molécules de galactose :



J'ai pu vérifier, à l'aide des ferments solubles, la formule ci-dessus et compléter les observations de TANRET à ce sujet (1).

J'ai pu voir ainsi que l'invertine dédouble le stachyose, comme cet auteur l'avait constaté, en lévulose et en manninotriose et que ce dernier n'est hydrolysé à son tour que si on fait intervenir un autre ferment, différent de l'invertine, tel que l'émulsine des amandes. Avec ces deux ferments on obtient l'hydrolyse totale du stachyose en deux phases, identiques comme résultats à celles effectuées par TANRET à l'aide des acides.

La première phase est assez rapidement obtenue avec l'invertine (2); la seconde, avec l'émulsine des amandes, est très lente; sa vitesse dépend des quantités de ferment employées; elle est en outre activée par la présence de l'acide acétique dans les liquides, en proportions de 0,10 à 0,15 pour 100^{cm3}.

C'est ainsi que 2^{gr},117 de stachyose cristallisé (c'est-à-dire 1^{gr},9105 de stachyose anhydre) contenus dans 100^{cm3} d'eau thymolée sont dédoublés par 0,25 d'invertine, pendant 48 heures, en 0,5163 de lévulose et en 1^{gr},4458 de manninotriose (3).

C'est ainsi que, d'autre part, 0^{gr},10 d'émulsine des amandes hydrolysent à peine le quart de manninotriose ainsi formé, et en 50 jours, tandis que 0^{gr},5 d'émulsine en hydrolysent la totalité; ces mêmes résultats sont

(1) *Loc. cit.*

(2) Vingt-quatre heures environ, avec des solutions contenant 2 p. 100 de stachyose.

(3) L'invertine est sans action sur le triose, même au bout de six mois.

obtenus en 25 jours environ en présence d'acide acétique. La solution prise comme exemple accuse finalement une déviation polarimétrique égale à $+1^{\circ},18'$ et à la liqueur cupro-potassique $1^{\text{er}},97$ de sucre réducteur. Or, ces propriétés représentent un mélange de $0^{\text{er}},5163$ de lévulose, $0^{\text{er}},5163$ de glucose et $1^{\text{er}},0327$ de galactose qui, théoriquement, doivent résulter de la quantité de stachyose anhydre mis en œuvre.

b. Le ou les ferments qui hydrolysent le triose sont différents du ferment glucosidolytique, qui est l'émulsine proprement dite. J'ai pu constater cette différence à l'aide de la levure haute qui, cultivée sur du stachyose (liquide extractif des tubercules de *Stachys tuberifera* L. (1), précipitée du liquide de culture par l'alcool et réduite en poudre, hydrolyse le manninotriose, mais n'hydrolyse pas des glucosides comme la salicine.

J'avais pensé que l'hydrolyse du manninotriose est effectuée d'un seul coup ou successivement par un seul fer-

(1) Avec les Crosnes frais, lavés à l'eau et broyés, on obtient, par la méthode courante, une poudre fermentaire peu active et qui ne permet pas de différencier la manninotriase. Elle est en effet active non seulement sur le stachyose et le manninotriose, mais aussi sur l'amygdaline et la salicine.

La culture de la levure a été faite de la façon suivante :

Une macération de 1.500 grammes de Crosnes frais, qui sont, comme on le sait, très riches en stachyose, a été portée à l'ébullition et déféquée ensuite par l'extract de Saturne. Les ferments existants dans les crosnes sont ainsi détruits. Le liquide filtré, débarrassé de l'excès de plomb et neutralisé par du carbonate de calcium, est incolore, légèrement réducteur et accuse une déviation polarimétrique égale à $+24^{\circ}$ ($l = 2$). On délaie dans ce liquide 3 grammes de levure haute des boulangers, on verse le tout dans un flacon que l'on bouche de façon à pouvoir recueillir les gaz qui en résultent et on laisse fermenter. La fermentation commence aussitôt après, mais lentement à la température ordinaire. Au bout de dix heures environ, la déviation du liquide est devenue $+28^{\circ}$ (disparition du lévulose) et la fermentation se ralentit. Si on transporte le flacon à l'étuve (à 34°) la fermentation devient plus active, mais elle se ralentit ensuite, on l'arrête au bout de quelques jours. Le liquide est devenu jaunâtre, légèrement acide, fortement réducteur, et n'accuse plus au polarimètre qu'une déviation de $+10^{\circ}$. On précipite ce liquide, sans le filtrer, par une quantité suffisante d'alcool fort. Le précipité, séparé par filtration, desséché dans le vide et pulvérisé, pèse 3 grammes. Il y a là une adaptation de la levure qui se résume en une sécrétion de diastase.

ment, une *manninotriase*. Au cours de l'hydrolyse on n'observe pas de changements brusques qui puissent fournir une indication quelconque permettant de savoir si l'hydrolyse du manninotriose se fait sous l'influence de deux ferments différents (2).

Quoi qu'il en soit, l'hydrolyse du stachyose par les deux ferments, invertine et émulsine des amandes (*manninotriase*), rappelle l'expérience faite avec le Jasmin blanc, donnée comme exemple d'application de la méthode biochimique.

B. Extraction des glucosides.

I. EXTRACTION DU GLUCOSIDE DE L'OLIVIER.

Pour l'extraction du glucoside dont l'existence a été décelée par l'émulsine, nous nous sommes adressés, M. BOURQUELOT et moi, aux feuilles d'Olivier et aux olives vertes.

Nous avons séparé, en assez grande quantité, un produit que nous n'avons pu jusqu'ici obtenir à l'état cristallisé, mais dont nous avons précisé la nature glucosidique ; nous lui avons donné le nom d'*oleuropéine*.

Je vais exposer ici, en résumé, le procédé qui nous a servi pour l'extraction de ce principe des olives et donner quelques-unes de ses propriétés :

1.000 grammes d'olives vertes récoltées à la fin de juillet sont projetées dans 2.000^{cm}³ d'alcool à 95° bouillant, tenant en suspension 10 grammes de carbonate de calcium précipité. On continue l'ébullition pendant trois quarts d'heure environ, le ballon étant muni d'un réfrigérant à reflux. Après refroidissement, on exprime, on recueille la teinture alcoolique, on broie les olives à la machine, et on les traite à l'ébullition pendant une demi-heure, par une

(1) L'hydrolyse du stachyose a également été obtenue par MM. H. BIERRY et G. BARTHET. *C. R. Soc. Biologie*, LXVI, 13, 1909.

nouvelle quantité d'alcool. On exprime après refroidissement et on réunit les teintures. On filtre et on chasse l'alcool par distillation. On obtient ainsi environ 125 grammes d'extract mou. On épuise cet extract à chaud et à plusieurs reprises par l'éther acétique, en employant 250 à 500^{cm³} de dissolvant à chaque fois. L'oleuropéine est ainsi enlevée par ce dissolvant, en même temps que de petites quantités de mannite. Cette dernière se dépose à l'état cristallisé et on la sépare par filtration. Le liquide éthéré est distillé à sec. L'extract obtenu est épuisé à plusieurs reprises à chaud par de l'eau distillée, en employant 200^{cm³} de liquide chaque fois. Cet épuisement est répété quatre ou cinq fois jusqu'à ce que les liquides filtrés, après refroidissement, n'accusent que de faibles rotations gauches.

Il semble que l'oleuropéine qui, comme on le verra tout à l'heure, est soluble dans l'eau à froid, se trouve dans cet extract à l'état de combinaison complexe et qu'elle est mise en liberté par l'eau à chaud. On distille les liqueurs aqueuses à sec sous pression réduite et à basse température. L'extract est épuisé à chaud par de l'éther acétique anhydre. On redistille celui-ci et le résidu sec est repris par une petite quantité d'alcool, évaporé au bain-marie, lavé à l'éther, desséché dans le vide et réduit en poudre. Cette poudre est de l'oleuropéine impure.

Sa purification est très longue. Elle consiste en une première reprise par l'eau à froid, filtration, distillation du liquide aqueux, reprise de l'extract par de l'éther acétique anhydre, redistillation de celui-ci et nouvelle réduction en poudre; lavage de celle-ci dans un appareil Soxhlet, par l'éther, l'éther de pétrole et la benzine. Le produit ainsi épuisé est repris encore une fois par l'eau à froid, ensuite par l'éther acétique, et enfin réduit en poudre après dessiccation dans le vide.

Le produit obtenu est de l'oleuropéine purifiée présentant toutes les propriétés des glucosides hydrolysables par

l'émulsine. Son goût est franchement amer. Il est soluble dans l'eau à froid, l'alcool et l'éther acétique; insoluble dans l'éther, l'éther de pétrole et la benzine. Ses solutions aqueuses sont fortement lévogyres et réduisent la liqueur de Fehling. Son pouvoir rotatoire est voisin de -153° (α_D) (1).

L'oleuropéine est incomplètement précipitable de ses solutions aqueuses par le sous-acétate de plomb; ainsi, 20^{cm}³ d'une solution de 2^{gr},0576 de produit dans 100^{cm}³, présentant au tube de 2 décimètres une déviation égale à $-6^{\circ},18'$, ne présentait après addition de 5^{cm}³ de sous-acétate de plomb liquide, ce qui constituait un excès de réactif, qu'une déviation égale à $-36'$. Il paraît ainsi qu'une petite quantité de glucoside reste en solution, probablement à l'état de combinaison plombique.

Dans ses solutions aqueuses, l'oleuropéine est hydrolysée par l'émulsine et les changements de propriétés du liquide qui ont lieu sont analogues à ceux qui ont été exposés page 18.

Il est indispensable cependant de faire ici une remarque afin de mieux faire comprendre ce qui se passe au cours de l'hydrolyse. Je viens de dire que l'oleuropéine est précipitée par le sous-acétate de plomb. Or, au cours de l'expérience exposée, nous nous sommes servi, pour déféquer les liquides, de sous-acétate de plomb. On pourrait voir là une contradiction, mais elle n'est qu'apparente. Il suffit, pour s'en convaincre, de suivre attentivement le cours de l'expérience, considérant que, si le glucoside est précipité par défécation, le *glucose* qui se forme *ne l'est pas*. C'est lui qui provoque le retour à droite de la déviation, augmentant en même temps le pouvoir réducteur du liquide; le ou les autres produits de l'hydrolyse du glucoside n'interviennent pas et n'intéressent pas. Cette remarque s'applique à tout glucoside précipitable par le sous-acétate

(1) Au fur et à mesure que le produit a été purifié, son pouvoir rotatoire a augmenté.

de plomb. Le cas est analogue dans les Jasmins, comme nous le verrons tout à l'heure. Il y a dans ces végétaux un glucoside précipitable par le sous-acétate de plomb, la *jasmiflorine*, à côté d'un autre, la syringine, non précipitable.

Je n'insiste pas sur les autres propriétés chimiques de l'oleuropéine, car elles ne sauraient être définitivement établies que sur un produit cristallisé.

Nous avons cependant démontré sa nature glucosidique en isolant, à l'état cristallisé et après hydrolyse par l'acide sulfurique à 3 p. 100 et aussi par l'émulsine, (1) le glucose qu'elle fournit par dédoublement. Je vais exposer ici le procédé qui nous a permis d'isoler ce glucose après hydrolyse par l'émulsine.

On a fait une solution, à la température ordinaire, de 5^{gr} d'oleuropéine dans 150^{cm3} d'eau. Le liquide additionné de 0^{gr},25 d'émulsine et de toluène comme antiseptique, a été abandonné à l'étuve à 35° pendant 15 jours. Il a été examiné de temps en temps au polarimètre et additionné de nouvelles quantités de ferment pour activer l'hydrolyse. L'opération a été arrêtée au moment où la déviation polarimétrique du liquide qui, auparavant, était de $-10^{\circ}6'$ ($l = 2$) avait dépassé le zéro vers la droite. Le liquide a été distillé à sec et épuisé par l'éther acétique. Le résidu a été redissous dans l'eau et déféqué par le sous-acétate de plomb. Le liquide filtré, débarrassé de l'excès de plomb, neutralisé et filtré, accusant une déviation égale à $+18'$ ($V = 200^{\text{cm}3}$), a été distillé à sec et repris par 100^{cm3} d'alcool méthylique dans le but d'éliminer les sels minéraux.

Le résidu obtenu après filtration et distillation de ce dernier liquide a été repris à chaud par 15^{cm3} d'alcool absolu et celui-ci filtré après refroidissement. La cristallisation commencée aussitôt après avoir amorcé avec une trace de glucose. Les cristaux formés ont été essorés, lavés

1) EM. BOURQUELOT et J. VINTILESCO. *Loc. cit.*

à l'éther et desséchés à l'air. Ils présentaient les propriétés suivantes :

Point de fusion..... 144° - 146°

Les solutions sont dextrogyres et possèdent une multirotation.

Son pouvoir rotatoire est égal à $+50^{\circ},4 (\alpha_D)$. Sa solution aqueuse réduit la liqueur de Fehling, comme le glucose ordinaire. Ce produit est bien du glucose résultant de l'hydrolyse. C'est là une des preuves les plus démonstratives de la nature glucosidique de l'oleuropéine.

II. — EXTRACTION DE LA SYRINGINE DE L'ÉCORCE DE LILAS ET DES FEUILLES DE *Ligustrum lucidum* Buch-Ham.

a) Pour vérifier et préciser quelques-unes des propriétés de la syringine, j'ai dû isoler ce glucoside de l'écorce de Lilas. Pour cela, un extrait aqueux de cet organe a été épuisé, à chaud, par l'éther acétique, saturé d'eau. Ce dissolvant dépose, après refroidissement, un produit cristallisé qui est de la syringine mélangée avec de la mannite.

Par recristallisation dans l'eau, on obtient de la syringine pure qui possède les propriétés suivantes :

Point de fusion..... 190 - 192°
 Eau de cristallisation..... $4,61$ p. 100
 Pouvoir rotatoire..... $\alpha_D = -17^{\circ},74$

(calculé pour le produit anhydre)

($\alpha = -28'$; $v = 25^{\text{cm}^3}$; $l = 2$; $p = 0,8^{\text{gr}}, 21$).

b) J'ai isolé ensuite la syringine des feuilles de *Ligustrum lucidum*. Les cristaux obtenus par l'éther acétique étaient, comme dans le cas précédent, un mélange de syringine et de mannite. Après recristallisation dans l'eau, ils possédaient, outre les propriétés ci-dessus, un pouvoir

rotatoire égal à $-17^{\circ},18'(\alpha_D)$ calculé pour le produit anhydre

$$(\alpha = -24'; \quad \rho = 25^{\text{cm}^3}; \quad l = 2; \quad p = 0,305).$$

Ceci confirme bien les indications fournies par l'émulsine; la syringine existe donc dans les feuilles de Troène ainsi que dans les feuilles de Lilas, quoique KROMAYER ait prétendu le contraire.

c) **Hydrolyse de la syringine.** — La syringine fournit par hydrolyse, ainsi que KÆRNER (1) l'avait constaté à l'aide des acides, une molécule de syringénine et une molécule de glucose.



L'émulsine hydrolyse la syringine dans ses solutions aqueuses, mais l'action du ferment s'arrête bientôt, et l'hydrolyse ne reprend ensuite qu'après addition de nouvelles quantités de ferment. Cet arrêt est dû bien probablement à la précipitation de la syringénine qui entraîne, en même temps, l'émulsine se trouvant en solution.

Cependant, les liquides extractifs provenant de plantes fraîches qui contiennent de la syringine se comportent, à l'égard du ferment, autrement que les solutions de syringine pure. Ainsi, pour l'hydrolyse de 1^{gr},22 de syringine pure contenue dans 100 centimètres cubes d'eau, il faut ajouter, de temps en temps, au liquide de nouvelles quantités de ferment. Cela n'est pas nécessaire, dans la majorité des cas, avec les solutions extractives, même lorsqu'elles contiennent des proportions beaucoup plus fortes de glucoside (par exemple, 3 grammes pour 100 centimètres cubes dans les liquides obtenus avec les feuilles de Lilas (2); 3^{gr},6 pour 100 centimètres cubes dans les liquides provenant des feuilles de Troène du Japon, etc.).

(1) *Loc. cit.*

(2) Correspondant à 100 grammes de feuilles

Remarquons, d'ailleurs, que ces proportions, 3 grammes et 3^{gr},6, sont supérieures à celles que peut dissoudre l'eau pure, à la température ordinaire (1^{gr},4, environ pour 100 centimètres cubes); ce qui prouve que les principes contenus dans les suc végétaux favorisent la solubilité de la syringine.

III. — EXTRACTION DES GLUCOSIDÉS DES JASMIN.

On a préparé des extraits aqueux avec chacun des jasmins étudiés : *J. nudiflorum* Lindl., *J. fruticans* L. et *J. officinale* L., et on les a épuisés à chaud par l'éther acétique saturé d'eau. Ce dissolvant dépose, par refroidissement, et dans tous les cas, des produits cristallisés que l'on a essorés, lavés à l'alcool et séchés à l'air.

Ceux qui proviennent du *J. nudiflorum* et du *J. fruticans* sont des mélanges de syringine et de mannite, tandis que ceux provenant du *J. officinale* sont de la mannite pure

a) Caractérisation de la syringine. — Dans les deux premiers cas, on sépare facilement la syringine de la mannite par une recristallisation dans l'eau; la mannite reste en solution dans les eaux de cristallisation. La syringine provenant du *J. nudiflorum* présentait les propriétés suivantes :

Point de fusion.....	190°-192°
Eau de cristallisation.....	4,61 p. 100
Pouvoir rotatoire pour le produit anhydre.	$\alpha_D = -17^{\circ}38'$
$\alpha = -25'$; $v = 15^{\text{cm}^3}$; $l = 2$; $p = 0^{\text{gr}},1882.$	

substance cristallisée, hydratée.

Celle qui provenait du *J. fruticans* possédait les mêmes autres propriétés et un pouvoir rotatoire égal à $-17^{\circ},04$, (α_D) calculé pour le produit anhydre

Il n'y a donc pas de doute que la syringine existe dans ces deux espèces de Jasmin, ainsi que, d'ailleurs, la méthode biochimique l'avait indiqué pour la racine du *J. nudiflorum*.

b) **Isolement de la jasmiflorine.** — Cependant, comme nous l'avons vu, l'émulsine indiquait, dans les branches et les feuilles du *J. nudiflorum* en particulier, sur lequel mes expériences ont été plus étendues, l'existence d'un ou plusieurs autres glucosides. Ces derniers, ne cristallisant pas, sont restés en solution dans l'éther acétique, à côté de petites quantités de mannite et de syringine. On a distillé l'éther acétique et l'extraît sec a été repris par de l'eau. On a précipité la solution aqueuse d'abord par l'acétate neutre et ensuite par le sous-acétate de plomb. Seul, le précipité obtenu par ce dernier réactif, convenablement décomposé par de l'acide sulfurique dilué, m'a permis d'isoler, à l'état amorphe, un des glucosides qui se trouvent à côté de la syringine. Je l'ai désigné sous le nom de *jasmiflorine* (1).

J'ai peu étendu mes recherches en vue d'établir la formule chimique de ce principe, car j'avais dirigé mes efforts surtout dans le but de l'obtenir à l'état cristallisé. Il semble bien qu'il soit très difficile d'obtenir sous cet état des glucosides qui sont précipitables par le sous-acétate de plomb.

Néanmoins, la jasmiflorine est hydrolysable par l'émulsine et possède un pouvoir rotatoire voisin de $-145^{\circ} (\alpha_D)$. Hydrolysée par l'acide sulfurique dilué, elle fournit, comme la syringine, un corps insoluble dans l'eau, un sucre réducteur qui est bien probablement du glucose et une substance odorante.

Sur les autres glucosides contenus dans le *J. fruticans* et le *J. officinale*, mes recherches sont encore incomplètes ; leur étude est rendue difficile par leur état amorphe.

c) **Caractérisation de la mannite.** — Au cours de ces recherches, j'ai rencontré aussi de la mannite, principe

(1) *Journ. de Pharm. et de Chim.*, XXIV, p. 529, 1906.

qui, à ma connaissance, n'avait pas été signalé jusqu'ici dans les Jasmins (1).

La mannite est enlevée des extraits de plantes, comme on vient de le voir, par l'éther acétique, et déposée avec la syringine à l'état cristallisé après refroidissement. Pour la séparer de la syringine, des eaux-mères de cristallisation, comme c'est le cas du *J. nudiflorum* et du *J. fruticans*, j'ai additionné ces liqueurs d'acide sulfurique en proportion de 5 o/o, et les ai portées pendant quelques instants au bain-marie bouillant. Après refroidissement, on a filtré pour séparer la *syringénine* et neutralisé la solution avec du carbonate de calcium ; on a filtré de nouveau et on a distillé le liquide à sec. Du résidu obtenu, la mannite a été enlevée par l'éther acétique saturé d'eau et recristallisée dans l'alcool à 95°. Des produits ainsi obtenus du *J. nudiflorum* et du *J. fruticans* possédaient les propriétés suivantes :

Point de fusion..... 164°-166°
Sueur sucrée ; pouvoir rotatoire nul.

Les solutions aqueuses ne réduisent pas la liqueur de Fehling, même après ébullition avec de l'acide sulfurique dilué ; elles deviennent dextrogyres au contact du borate de soude ou d'acide borique. Un essai cryoscopique fait en solution aqueuse a fourni :

$$M = 18,5 \frac{2,752}{0,285} = 178,6.$$

Théorie pour la mannite : 182. Ces produits sont donc bien de la mannite. D'un extrait préparé avec le Jasmin blanc, la mannite est le seul produit cristallisé fourni par l'éther acétique. Cette plante ne contient pas de syringine, mais elle est la plus riche en mannite. Il semble cependant que les proportions de mannite varient à différentes époques de

(1). J. VINTILESCO, Sur la présence de la mannite dans les jasmins. *Journ. de Pharm. et de Chim.*, (6), XXV, p. 373, 1907.

l'année. Mais à l'heure actuelle on ne possède ni méthode spéciale de recherche de ce principe, ni données suffisantes pour préciser son rôle physiologique. C'est précisément le hasard des recherches qui me l'a fait rencontrer dans les Jasmins.

IV. — J'ai fait également quelques tentatives pour isoler le glucoside décelé par l'émulsine dans les deux Véroniques étudiées : *V. officinalis* L. et *V. Chamædrys* L. Mes recherches sont encore incomplètes à ce sujet. L'isolement du glucoside est difficile car ces plantes, et en particulier la Véronique officinale, contiennent également de grandes quantités de mannite; d'autre part, j'ai pu voir, à l'aide de l'émulsine, que ce principe ne passe pas dans l'éther acétique.

Les recherches que je viens de résumer dans ce travail semblent bien montrer que si l'étude des propriétés physico-chimiques de produits naturels, tels que les sucres et les glucosides, est nécessaire pour la connaissance de leur constitution intime, il est d'autres questions, d'ordre biologique, qui sont sous la dépendance plus directe de la cellule vivante et que l'on ne saurait aborder qu'à l'aide des réactifs appropriés, qui sont les ferments solubles.

Par des applications suivies et plus variées de ces réactifs, on arrivera peut-être plus facilement à une notion précise sur ce qu'est un *ferment soluble*.

CONCLUSIONS

Voici, aussi résumées que possible, les principales conclusions que l'on peut tirer de ce travail; elles sont dues en grande partie, à la méthode biochimique de recherche des sucres et des glucosides:

I. — L'Olivier contient dans ses divers organes, ainsi que M. BOURQUELOT et moi l'avons démontré, un glucoside nouveau, que nous avons désigné sous le nom d'*oleuropéine*. Bien que nous ne l'ayons pas encore obtenu à l'état cristallisé, nous avons cependant précisé les propriétés qui démontrent sa nature de glucoside.

L'oleuropéine est lévogyre, réductrice et hydrolysable par l'émulsine. Le glucose qu'elle fournit par dédoublement a été isolé à l'état cristallisé, après hydrolyse, à l'aide de l'acide sulfurique dilué et aussi à l'aide de l'émulsine.

C'est dans le fruit, et surtout pendant les premiers temps de la formation de ce dernier (fin juillet-août), que l'oleuropéine existe en plus fortes proportions; ces proportions diminuent ensuite au cours de la végétation, ainsi que pendant la dessiccation.

A côté du glucoside, il existe, dans les feuilles d'Olivier et dans l'olive, de l'émulsine ou un ferment analogue susceptible de l'hydrolyser.

II. — La syringine existe, ainsi que le sucre de canne, non seulement dans les écorces du Lilas et du Troène com-

mun, mais aussi dans les feuilles, quoique KROMAYER ait prétendu qu'il n'en existait pas dans ces derniers organes.

Les plus fortes proportions de syringine se trouvent dans les feuilles mêmes; elles diminuent graduellement dans les feuilles persistantes et le glucoside tend à disparaître, ainsi que le sucre de canne, dans les vieilles feuilles, au moment où elles vont tomber.

J'ai isolé la syringine, à l'état cristallisé, des feuilles de *Ligustrum lucidum*, Buch-Ham, et de l'écorce de Lilas. J'ai isolé également de cette dernière le sucre de canne, à l'état pur et cristallisé.

III. — Les Jasmins étudiés contiennent des mélanges de sucres et de glucosides.

J'ai isolé du Jasmin blanc (*J. officinale* L.) le stachyose à l'état pur et cristallisé.

Le stachyose n'est que partiellement hydrolysé par l'invertine; son hydrolyse totale est obtenue très lentement avec l'émulsine des amandes et par des diastases (manninotriase) différentes de la diastase glucosidolytique (émulsine proprement dite).

Cette hydrolyse est activée par de petites quantités d'acide acétique.

Quant aux diastases, elles apparaissent à côté de l'invertine, dans la levure haute, si on habitue celle-ci à vivre sur du stachyose.

J'ai séparé du *Jasminum nudiflorum* Lindl, un glucoside cristallisé, la syringine, et un autre à l'état amorphe que j'ai appelé *jasmiflorine*. Ce dernier est également hydrolysable par l'émulsine et possède un pouvoir rotatoire voisin de -145° (α_D).

J'ai isolé également du *Jasminum fruticans* L., de la syringine à l'état cristallisé.

Ces trois Jasmins contiennent, en outre, de la mannite

qui se trouve en plus forte quantité dans le Jasmin blanc. Celui-ci ne contient pas de syringine.

IV. — Il existe dans les deux véroniques étudiées (*V. officinalis* L., et *V. Chamædrys* L.) un principe glucosidique, levogyre et hydrolysable par l'émulsine. Ses proportions, qui sont plus grandes pendant la floraison, diminuent pendant le ralentissement de la végétation et pendant la dessiccation de la plante.

J'ai décelé dans la Véronique officinale la présence d'un ferment identique à l'émulsine.

V. — La méthode biochimique peut être applicable, en utilisant la myrosine à la recherche des glucosides hydrolysables par ce ferment.

Enfin, l'existence de glucosides en plus fortes proportions pendant la période la plus active de la vie des plantes et la diminution de ces proportions au cours de la végétation ne permettent pas de considérer ces principes comme des déchets.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.....	Page 5
CHAPITRE PREMIER. — LA MÉTHODE BIOCHIMIQUE; SON PRINCIPE	11
CHAPITRE II. — APPLICATION DE LA MÉTHODE BIOCHIMIQUE A LA RECHERCHE DES SUCRES ET DES GLUCOSIDES.....	16
I. Recherche dans l'Olivier.....	16
Résultats fournis par l'étude des divers organes de l'Olivier..	18
Variations des proportions d'oleuropéine dans l'olive.....	20
II. Recherche et dosage du sucre de canne et de la syringine dans les différents organes des Lilas et des Troènes..	23
Résultats fournis par l'étude des Lilas.....	26
Résultats fournis par l'étude des Troènes.....	27
III. Résultats fournis par l'étude des Jasmins.....	28
IV. Différentes applications de la méthode biochimique.....	32
1. Recherches sur deux espèces du genre Veronica L....	32
2. Recherches sur différentes plantes.....	34
V. Des poudres fermentaires.....	34
CHAPITRE III. — APPLICATION DE LA MÉTHODE BIOCHIMIQUE EN UTILISANT LA MYROSINE.....	37
CHAPITRE IV. — EXTRACTION DES SUCRES ET DES GLUCOSIDES.	42
A. — Extraction des sucres.....	43
I. Identification du sucre de l'écorce de Lilas.....	44

	Pages
II. Identification du sucre de Jasmin blanc.....	44
Hydrolyse du stachyose.....	45
B. — Extraction des glucosides.....	48
I. Extraction du glucoside de l'Olivier.....	48
II. Extraction de la syringine de l'écorce de Lilas et des feuilles de <i>Ligustrum lucidum</i> Buch-Ham.....	52
Hydrolyse de la syringine.....	53
III. Extraction des glucosides des Jasmins.....	54
a) Caractérisation de la syringine.....	54
b) Isolement de la jasmiflorine.....	55
c) Caractérisation de la mannite.....	55
CONCLUSIONS.....	58

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Minéralogie. — Lois de la répartition des minerais dans les gites filoniens.

Physiologie. — Transformations digestives des glucosides.

Vu et approuvé :

Paris, le 7 mars 1910.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 7 mars 1910.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
L. LIARD.

